



# 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相重组的Fe原子交换机制: 稳定Fe同位素示踪研究

刘承帅<sup>①②</sup>, 韦志琦<sup>①</sup>, 李芳柏<sup>①\*</sup>, 董军<sup>①</sup>

① 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650;

② 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550009

\* 通讯作者, E-mail: cefbli@soil.gd.cn

收稿日期: 2016-01-12; 接受日期: 2016-06-07; 网络版发表日期: 2016-09-27

国家自然科学基金国际合作重点项目(批准号: 41420104007)、国家自然科学基金面上项目(批准号: 41673135, 41271263)、广东省自然科学基金杰出青年基金项目(批准号: S2013050014266)、中共中央组织部万人计划青年拔尖人才支持项目和中国科学院百人计划项目资助

**摘要** 土壤中游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物矿物之间的原子交换是最近发现的重要的铁循环化学过程。但是, 结晶度高、性质稳定的赤铁矿, 与游离态Fe(II)之间的原子交换过程及其矿物晶相变化仍然未知。本研究中, 我们采用控制实验, 以<sup>57</sup>Fe同位素示踪方法研究厌氧体系中游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的原子交换机制。结果表明, 游离态Fe(II)与赤铁矿中的结构态Fe(III)能发生明显的Fe原子交换, 即游离态Fe(II)进入到赤铁矿结构形成结构态Fe(III), 而赤铁矿中原来的部分结构态Fe(III)被还原释放, 进入到溶液体系形成游离态Fe(II)。这一反应体系中Fe原子交换率受pH和游离态Fe(II)初始浓度的影响; 与酸性环境相比, pH 7.5的中性环境更有利于Fe原子交换的发生; 在相同pH条件下, Fe原子交换率首先随游离态Fe(II)初始浓度的升高而提高, 但是过高的Fe(II)浓度导致在赤铁矿表面吸附的Fe(II)超过单层吸附位覆盖量, 在一定程度上抑制Fe原子交换。Fe(II)作用下Fe原子交换发生的同时, 赤铁矿晶相发生重组。更为重要的是, 通过X射线衍射表征研究发现, 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相重组过程中形成新的赤铁矿和针铁矿; 进一步通过穆斯堡尔谱研究证实, 新的赤铁矿晶体主要形成机制为晶体同质外延生长, 针铁矿形成机制为异质外延生长。本研究发现的游离态Fe(II)驱动性质稳定的赤铁矿晶相转变及其Fe原子交换过程, 可为揭示以稳定态铁(氢)氧化物为主要含铁矿物分布的热带亚热带土壤元素环境地球化学过程机制提供重要理论基础。

**关键词** 铁循环, 非传统稳定同位素, 原子交换, 赤铁矿, 晶相转变, 穆斯堡尔谱

## 1 引言

铁(氢)氧化物是土壤中重要的活性矿物。主要铁(氢)氧化物矿物包括赤铁矿、磁赤铁矿、针铁矿、纤

铁矿、水铁矿等多种形态(Kappler和Straub, 2005), 这些含铁矿物带有较多的表面电荷、具有巨大的比表面积和较高的反应活性, 是土壤环境地球化学过程中重要的吸附剂、氧化/还原剂和催化剂, 直接影响土

中文引用格式: 刘承帅, 韦志琦, 李芳柏, 董军. 2016. 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相重组的Fe原子交换机制: 稳定Fe同位素示踪研究. 中国科学: 地球科学, 46: 1542-1553, doi: 10.1360/N072016-00016  
英文引用格式: Liu C S, Wei Z Q, Li F B, Dong J. 2016. The Fe atom exchange mechanism in Fe(II)-induced recrystallization of hematite: Stable Fe isotope tracing study (in Chinese). Scientia Sinica Terrae, 46: 1542-1553, doi: 10.1360/N072016-00016

壤污染物的环境行为归趋(Clément等, 2005; Friedrich等, 2012; von der Heyden等, 2012). 铁(氢)氧化物作为高活性矿物的一个重要原因是铁具有活跃的晶体结构行为, 不同晶体结构的铁(氢)氧化物矿物之间易发生矿物相转变, 游离态Fe(II)驱动铁(氢)氧化物晶相重组是土壤中铁(氢)氧化物矿物相转化重要的自然驱动力. 厌氧土壤体系中, 铁(氢)氧化物矿物相转变主要有两种趋势. 一是晶相稳定、结晶度高的铁(氢)氧化物矿物在厌氧条件下发生异化还原反应, 并重新组合形成结晶度低或无定型的铁(氢)氧化物; 另一个趋势是, 在Fe(II)作用下, 无定型或低结晶度矿物相通过晶体重构过程转化成结晶度相对较高的矿物相, 例如Fe(II)作用下水铁矿转变成针铁矿、纤铁矿转变成磁铁矿(Tamaura等, 1983; Hansel等, 2005; Pedersen等, 2005; Yang等, 2010).

在原生矿物风化、厌氧条件下泉水向上涌流、酸性矿水排放和微生物铁还原等地球化学过程中, 常常产生游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物矿物共存(游离态Fe(II)定义为包括溶液态和吸附态等非结构态的Fe(II)). 一直以来, 游离态Fe(II)在铁(氢)氧化物矿物表面的环境行为被认为仅仅是亚铁阳离子吸附(Coughlin和Stone, 1995; Strathmann和Stone, 2003; Jeon等, 2003a, 2003b; Dixit和Hering, 2006). 但是, 近年来, 通过<sup>57</sup>Fe-穆斯堡尔谱等光谱学手段对反应前后铁(氢)氧化物结构的研究显示, 游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物中的结构态Fe(III)能发生电子转移(Cwiertny等, 2008; Williams和Scherer, 2004; Larese-Casanova和Scherer, 2007; Gorski和Scherer, 2009, 2011; Friedrich等, 2015; Tishchenko等, 2015). 并且, 通过稳定铁同位素示踪也证实了游离态Fe(II)与结晶度相对较低的铁(氢)氧化物矿物如水铁矿、纤铁矿、针铁矿和磁铁矿中的结构态Fe(III)发生铁原子交换(Rosso等, 2010; Pedersen等, 2005; Jones等, 2009; Latta等, 2012; Friedrich等, 2014a, 2014b; Handler等, 2014). 对于最为稳定的高结晶度赤铁矿, 虽然已有研究证实了其中的结构态Fe(III)能与共存的游离态Fe(II)发生电子转移(Tanwar等, 2008, 2009; Rosso等, 2010; Friedrich等, 2015), 但是它们之间是否发生Fe原子交换, 并且在反应过程中, 赤铁矿是否发生晶相转变, 目前尚无直接证据的报道.

以往的研究结果, 可在一定程度为赤铁矿与游离态Fe(II)之间原子交换的发生提供间接证据. 比如, 游

离态Fe(II)和微量金属元素取代的赤铁矿反应, 导致赤铁矿中同构替代的金属(比如Ni、Zn)在赤铁矿晶相重组过程中被释放, 说明游离态Fe(II)与矿物之间可能发生了原子交换(Friedrich等, 2011; Friedrich和Catalano, 2012a, 2012b); 另外, 有研究表明, 在游离态Fe(II)与赤铁矿反应过程中, 赤铁矿一个晶面发生晶体生长, 另一个晶面则会凹陷, 说明在发生电子转移的同时, 可能发生了Fe的原子交换(Yanina和Rosso, 2008; Rosso等, 2010); Crosby等的研究表明, 在赤铁矿和针铁矿的微生物还原过程中, 体系溶液和铁(氢)氧化物固体会发生Fe的同位素分馏效应, 这一结果在一定程度上说明了游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)可发生Fe原子交换(Crosby等, 2005, 2007), Wu等在研究游离态Fe(II)与赤铁矿共存的非生物体系中, 也观察到Fe同位素分馏现象, 并且推算出赤铁矿中约一个晶面层中的Fe(III)可能参与了Fe原子交换(Wu等, 2009).

如前所述, 游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物共存体系中, Fe(II)能驱动铁(氢)氧化物发生晶相重组和晶相转变, 尤其是结晶度较低的铁(氢)氧化物, 晶相转变尤为明显(Hansel等, 2005; Pedersen等, 2005; Yang等, 2010). 但是, 结晶度高的赤铁矿, 性质稳定, 反应活性相对较低. 因此, 在游离态Fe(II)驱动这一自然力作用下的反应过程机制尚不明确. 直到近年, 才获得了Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间Fe原子交换的间接证据(Crosby等, 2007; Yanina和Rosso, 2008; Wu等, 2009; Friedrich等, 2011, 2015). 然而, 体系中游离态Fe(II)进入到赤铁矿结构/赤铁矿的结构态Fe(III)释放到溶液的Fe原子交换的直接证据还较少报道. 而赤铁矿晶体结构非常稳定, 以往报道认为在游离态Fe(II)驱动下其结构保持稳定, 不会发生晶相转变. 虽然近年来的研究表明, 在共存游离态Fe(II)作用下, 赤铁矿能发生晶相重组以及吸附的游离态Fe(II)在铁(氢)氧化物表面通过氧化发生晶体生长, 但是晶相重组及晶体生长形成的矿物相仍然为赤铁矿(Rosso等, 2010; Latta等, 2012). 到目前为止, 还未有Fe(II)驱动赤铁矿甚至较低结晶度的针铁矿生成其他矿物相的报道. 由于游离态Fe(II)作用下赤铁矿也能发生电子转移和可能的Fe原子交换(Crosby等, 2007; Jang等, 2008; Handler等, 2009; Friedrich等, 2015), 同时, 铁(氢)氧化物表面存在矿物同质外延生长的矿物相生成机制(例如针铁矿生长为针铁矿, 赤铁矿生长为赤铁矿)(Williams和Scherer,

2004; Thompson等, 2006; Handler等, 2009; Catalano等, 2010; Rosso等, 2010), 因此, 在不同的环境条件下, 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相重组存在矿物相转变生成其他铁(氢)氧化物矿物相的可能. 但是, 截止目前, 这一现象还未被证实.

因此, 本文以赤铁矿这一最稳定的铁(氢)氧化物矿物为对象, 研究厌氧体系中游离态Fe(II)作用下赤铁矿与其发生Fe原子交换的可能性, 同时探索不同反应条件时Fe(II)驱动赤铁矿的晶相重组过程, 研究其晶相重组过程中是否能发生铁(氢)氧化物的异质外延生长, 生成新的不同的含铁矿物相. 为了达到上述研究目标, 本研究采用了稳定Fe同位素示踪、Fe的穆斯堡尔谱表征以及X射线衍射等手段, 系统研究体系反应过程中Fe的存在形式及铁(氢)氧化物结构形式的变化.

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 赤铁矿的合成

赤铁矿合成主要参考已有文献报道的方法(Williams和Scherer, 2004). 首先配制200mmol/L的Fe(II)溶液, 整个Fe(II)溶液的制备过程在厌氧手套箱(96% N<sub>2</sub>, 4% H<sub>2</sub>)中完成. 称取0.28g Fe(0)粉末到烧杯中, 加入20mL去离子水后, 再加入5mL 5mol/L的HCl到烧杯中, 放在磁力搅拌器上加热溶解, 得到200mmol/L的Fe(II)溶液. 将得到的Fe(II)溶液中加入过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 将Fe(II)完全氧化成Fe(III). 然后再加入225mL去离子水到被完全氧化的Fe(III)溶液中, 加热到98℃, 然后加入9mL浓度为1.0mol/L的NaOH溶液, 生成沉淀. 放入98℃烘箱中老化7天得到干燥固体, 研磨过100目筛得到赤铁矿粉末. 为对反应过程中固态样品进行穆斯堡尔表征, 采用纯相<sup>56</sup>Fe标记的Fe(0)粉末试剂合成了<sup>56</sup>Fe的赤铁矿, 即<sup>56</sup>Fe-赤铁矿. <sup>56</sup>Fe(0)粉末试剂(Isotflex, San Francisco, CA, USA), 纯度>99.9%. 合成流程与上面合成赤铁矿的流程相同.

### 2.2 铁同位素交换实验

所有游离态Fe(II)与赤铁矿组成的反应体系实验均在厌氧手套箱(采用96% N<sub>2</sub>+4% H<sub>2</sub>维持厌氧气氛)中进行, 氧气浓度低于1ppm. <sup>57</sup>Fe标记的Fe(II)溶液(简称

<sup>57</sup>Fe(II)溶液)由<sup>57</sup>Fe(0)粉末(购自isotflex, 纯度>95.0%)溶解于4mol/L的HCl, 然后进一步采用超纯水稀释获得100mmol/L的<sup>57</sup>Fe(II)储备液. 反应在15mL的离心管中进行, 每个时间点设置3个平行的离心管反应器. 首先在每个反应器中加入9.9mL的赤铁矿悬浮液(2.0g/L), 然后再加入0.1mL的<sup>57</sup>Fe(II)储备液, 盖紧后采用锡箔纸包裹避光, 放置于厌氧手套箱中的垂直振荡器上室温条件下振荡反应. 为防止离心管在后续的厌氧手套箱外离心操作中室内空气的渗入, 每个离心管螺纹口均缠绕3圈以上的聚四氟乙烯生料带. 根据实验设计, 反应体系pH分别采用25mmol/L的PIPES(哌嗪-1,4-二乙磺酸, pK<sub>a1</sub>=3.79)、MES(2-(N-吗啡啉)乙磺酸, pK<sub>a1</sub>=6.06)及HEPES(4-(2-羟乙基)哌嗪-1-乙磺酸, pK<sub>a1</sub>=7.87)缓冲液控制, 采用0.1mol/L的KOH或HCl调节缓冲体系pH分别到3.0、5.5和7.5. 为研究游离态Fe(II)不同初始浓度对Fe(II)-Fe(III)反应过程中Fe原子交换速率的影响, 体系的pH控制在7.5, 其中<sup>57</sup>Fe(II)的浓度依次分别设置为0.05、0.25、1.0、1.5和2.5mmol/L, 赤铁矿加入的量仍为2g/L.

进行到设定的反应时间点, 在厌氧手套箱中取样, 每次取样三个离心管平衡处理分析. 首先, 将离心管移出厌氧手套箱, 在离心机中8000r/min转速下离心10min, 然后再放入厌氧手套箱中进行下一步处理. 在厌氧手套箱中进行离心后物质的固液分离, 液体采用针头过滤器(0.22μm)过滤收集, 液体用于分析溶液态物质; 固体首先采用4mL浓度为0.4mol/L的HCl提取10min, 过滤后液体用来分析吸附态物质(Reddy等, 2015); 剩下的固体加入4mL浓度为4mol/L的HCl进行溶解, 固态物质完全溶解后进一步过滤收集液体, 用于结构态物质分析. 以上所述三种液体样品用于后续的Fe<sup>2+</sup>和总Fe浓度及Fe稳定同位素组成分析.

为对反应后固态物质进行物化性质表征, 设置相同的反应体系, 反应后固液分离处理后, 固体样品进行冷等干燥, 用于后续的特征研究. 为了对固体进行穆斯堡尔谱表征, 采用<sup>56</sup>Fe-赤铁矿作为目标赤铁矿进行上述同样流程的研究, 收集反应后的固体样品进行穆斯堡尔谱表征.

### 2.3 实验分析

溶液、0.4mol/L HCl提取液和固态物质溶解后液

体中 $\text{Fe}^{2+}$ 和总Fe浓度采用传统的邻菲罗啉比色法进行分析(Schilt等, 1969), 分析仪器为紫外可见分光光度计(TU-1800, 北京普析通用仪器有限责任公司, 中国). 溶液和固态物质溶解后液体中铁的四种稳定同位素组成( $^{54}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 及 $^{58}\text{Fe}$ )用电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer ICP-MS NX300, USA)KED模式进行分析. 待测溶液经自动进样器(采用玻璃罩与外界隔绝)吸取, 同心雾化器雾化, 电离后经过三级采样锥进入碰撞池内反应. 碰撞池中气体为7%的 $\text{H}_2$ +93%的He(纯度为99.999%), 气流量为20PSI, 以避免同质元素 $^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}$ 对 $^{56}\text{Fe}$ 的干扰. 所有的铁同位素样品在分析之前, 用0.1mol/L的HCl把铁的浓度稀释到0.5 $\mu\text{mol/L}$ 以下, 稀释的目的是让所有Fe同位素在脉冲计数模式下的质量检测器中保持有铁的信号, 避免在脉冲计数和模拟电压检测模式之间转换信号响应发生线性问题. 为防止仪器检测参数发生改变, 使用10ppb的 $^{59}\text{Co}$ 标液对仪器进行监测, 测试过程中, 如果 $^{59}\text{Co}$ 浓度误差低于2%, 则测铁计数无需校正.

反应过程中固态物质的晶相组成采用X射线衍射(XRD)进行表征. 将矿物粉末压片, 在BrukerD8 Advance X射线衍射仪上进行衍射分析(XRD). 测试条件为: Bragg-Brentano衍射-几何, LynxBye阵列探测器, Ni滤波片, Cu Ka( $\lambda=0.15418\text{nm}$ ), 电压40kV, 电流40mA, 步进扫描, 步长为0.02°, 扫描速度为1°/min或步长为0.04°, 每步积分时间为10s.

穆斯堡尔谱仪表征在美国爱荷华大学(The University of Iowa)的Michelle Scherer课题组实验室进行, 具体流程参数如其课题组发表的研究论文所述(Larese-Casanova和Scherer, 2007). 核心流程及参数为: 穆斯堡尔谱仪系统由光谱主机(Web Research, Inc. Edina, Minnesota, USA)和闭合循环低温系统(CCS-850系统, Janis Research Co., Wilmington, MA, USA)构成. 表征过程中, 采用 $^{57}\text{Co}$ 辐射源和恒定加速驱动系统的穿透模式, 以7 $\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Fe(0)}$ 箔为背景计算同质异能素偏移或中心点偏移, 样品装在闭合循环系统的低温保持器低端, 在13K低温模式下收集数据. 获得的穆斯堡尔谱数据通过Recoil软件以Voigt模式进行拟合(Rancourt和Ping, 1991), 把6个峰为一组的相对峰面积设为理想比例3:2:1:1:2:3, 在拟合过程中除非有特殊说明, 否则中心点偏移(CS)、四极矩偏移(QS)和超精细场参数( $B_{hf}$ )设置为固定值.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同pH对游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间Fe原子交换率的影响

通过获得的反应过程中体系四种Fe稳定同位素组成比例的数据, 采用下式计算Fe原子交换率(Handler等, 2014; Friedrich等, 2015):

$$\text{Fe原子交换率}(\%) = \frac{N_{\text{aq}} \times (f_{\text{aq}}^i - f_{\text{Fe(II)}}^t)}{N_{\text{Hem}}^{\text{Tot}} \times (f_{\text{Fe(II)}}^t - f_{\text{Hem}}^i)} \times 100, \quad (1)$$

式中,  $N_{\text{aq}}$ 代表反应体系中总的游离态Fe(II)数量(包括溶液态和吸附态Fe(II)),  $N_{\text{Hem}}^{\text{Tot}}$ 表赤铁矿中总Fe数量,  $f_{\text{aq}}^i$ 代表反应开始前体系中游离态Fe(II)同位素组成,  $f_{\text{Hem}}^i$ 代表反应开始前体系中赤铁矿中Fe同位素组成,  $f_{\text{Fe(II)}}^t$ 代表在反应时间 $t$ 时游离态Fe(II)的稳定同位素组成.

为研究游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间Fe原子交换的可能性及交换速率, 以 $^{57}\text{Fe}$ 标记的Fe(II)溶液与Fe稳定同位素自然丰度组成的赤铁矿进行反应. 在pH 7.5的反应条件下, 体系游离态 $^{54}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 和 $^{57}\text{Fe}$ 的变化过程如图1所示(Fe的四种稳定同位素中,  $^{58}\text{Fe}$ 的自然比例仅为0.28%, 为避免实验及分析过程中可能的误差影响, 在这里 $^{58}\text{Fe}$ 变化的数据没有单独给出进行讨论). 从图1中结果可以看出, 在反应进行前, 体系游离态Fe(II)为 $^{57}\text{Fe}$ 标记溶液, 分析获得的 $f^{57}\text{Fe}$ 为0.964, 而 $f^{54}\text{Fe}$ 和 $f^{56}\text{Fe}$ 则分别只有0.00016和0.013. 随着Fe(II)与赤铁矿反应的进行,  $^{57}\text{Fe}$ 组成比例逐渐下降, 而 $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的组成比例则逐渐上升. 在反应进行到10天时,  $f^{57}\text{Fe}$ 下降到0.256. 相应的,  $f^{54}\text{Fe}$ 和 $f^{56}\text{Fe}$ 则分别上升到0.041和0.617. 这一结果说明, 在游离态Fe(II)与赤铁矿共存体系中, 游离态Fe(II)与赤铁矿中的结构态Fe(III)发生了Fe原子交换. 游离态 $^{57}\text{Fe(II)}$ 进入赤铁矿表面/结构, 给出电子, 被氧化生成结构态 $^{57}\text{Fe(III)}$ , 而赤铁矿中的部分Fe同位素自然丰度比例的结构态Fe(III), 在反应过程中从吸附的游离态Fe(II)获得电子后被还原成Fe(II), 并进一步释放, 形成了Fe同位素自然丰度比例的游离态Fe(II). 因此, 如图1结果所示, 体系游离态Fe(II)中 $^{57}\text{Fe}$ 的比例逐渐降低, 而 $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的组成比例则逐渐提高. 这一过程中, 如果只是发生了赤铁矿的溶解释放, 那么根据赤铁矿中四种稳定Fe同位素的自

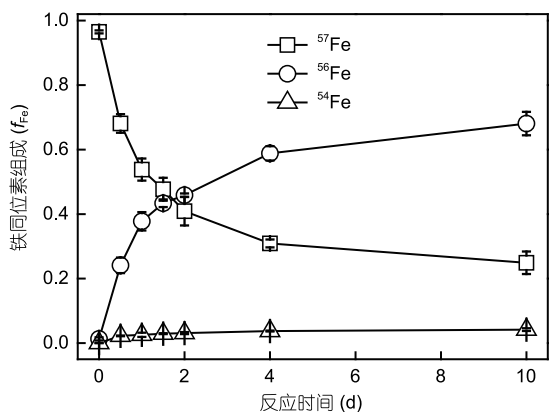


图1 游离态<sup>57</sup>Fe(II)与Fe同位素自然比例组成的赤铁矿反应过程中游离态Fe的同位素比例变化图

反应条件: <sup>57</sup>Fe(II)初始浓度为1.0mmol/L, 赤铁矿剂量为2g/L, 反应气氛为厌氧气氛, 反应pH 7.5采用25mmol/L的HEPES控制

然组成比例, 溶解释放导致的游离态Fe中三种铁同位素比例的变化会远远小于图1中的组成变化. 这一Fe同位素示踪的研究结果, 可在一定程度上直接说明游离态Fe(II)与赤铁矿中的结构态Fe(III)之间发生了Fe原子交换.

本文所述的游离态Fe(II)为溶液态Fe(II)和吸附态Fe(II)总量. 图2a为反应过程中溶液态Fe(II)与吸附态Fe(II)及这两个形态Fe(II)的和(即游离态Fe(II))的浓度变化. 从这一结果可以看出, 虽然溶液态Fe(II)与吸附态Fe(II)的浓度在反应过程中发生变化, 但是游离态

Fe(II)的浓度稳定在初始的1.0mmol/L, 游离态Fe(II)与赤铁矿之间存在质量平衡. 游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的反应为Fe原子交换过程, 也就是说, 一个游离态Fe原子进入到氧化铁结构, 那么就有一个结构态Fe原子释放. 将溶液态Fe(II)和吸附态Fe(II)作为整体的游离态Fe(II)来研究, 主要原因是反应过程中溶液态Fe(II)和吸附态Fe(II)之间存在持续的吸附-解吸平衡过程, 使得它们之间的稳定Fe同位素组成一致. 如图2b所示, 在反应过程中溶液态Fe(II)和吸附态Fe(II)的<sup>57</sup>Fe组成变化相同.

为了进一步研究不同条件下游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间Fe原子交换率的大小, 以反应过程中体系游离态和结构态物质中的四种Fe稳定同位素组成比例变化数据为基础, 采用式(1)以<sup>57</sup>Fe计算反应过程中Fe原子交换率. 不同pH条件下Fe原子交换率变化动力学如图3所示. 从这一结果可以发现, 游离态Fe(II)与赤铁矿共存的厌氧体系中, 它们之间能发生明显的Fe原子交换过程, 在pH 3的条件中, 反应10天后Fe原子交换率达到20%. 随着pH的升高, Fe原子交换率进一步提高, 在pH 5.5和7.5的条件下, 反应进行到10天时Fe原子交换率分别能达到58.5%和80.2%. 图3中的结果也说明, 反应pH对这一体系中Fe原子交换率具有重要的影响, 在其他条件一致的情况下, 体系pH越高, Fe原子交换速率越快(由于在pH超过7.5的碱性体系中, Fe<sup>2+</sup>容易以Fe(OH)<sub>2</sub>形态沉淀, 因此, 本研究

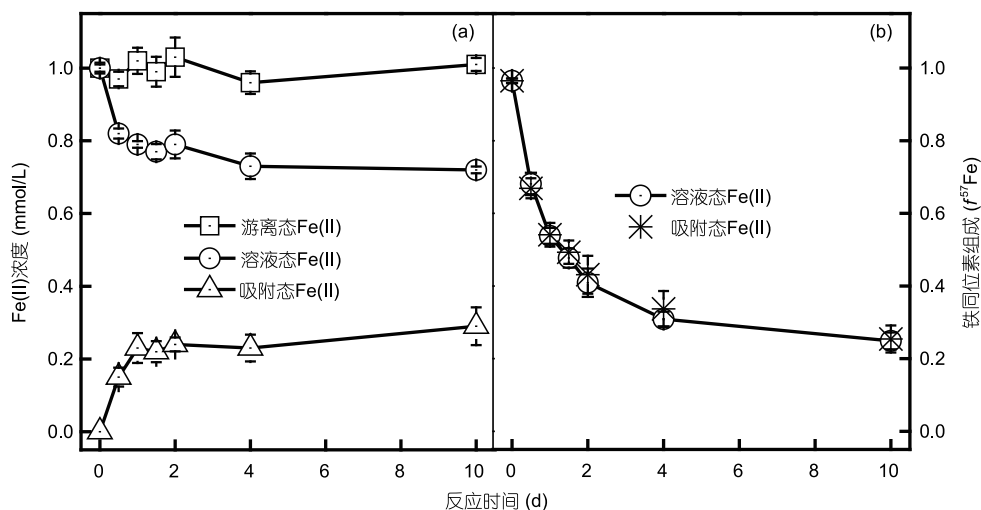


图2 游离态Fe(II)与赤铁矿反应过程中游离态Fe(II)组成浓度变化(a)及两种形态的Fe(II)中<sup>57</sup>Fe组成比例变化(b)

反应条件: <sup>57</sup>Fe(II)初始浓度为1.0mmol/L, 赤铁矿剂量为2g/L, 反应气氛为厌氧气氛, 反应pH 7.5采用25mmol/L的HEPES控制. (a) 游离态Fe(II)数据为相应时间点溶液态Fe(II)与吸附态Fe(II)浓度数据相加获得

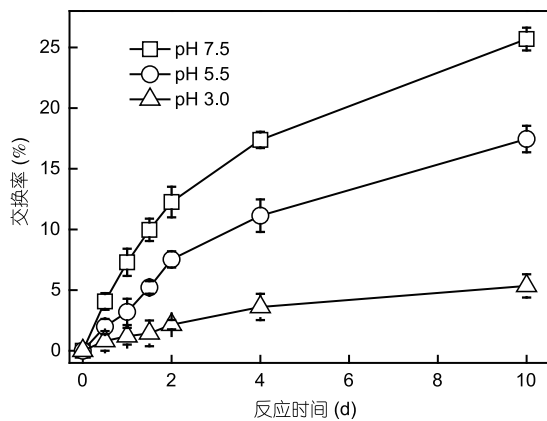


图3 不同pH下游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间Fe原子交换率

反应条件:  $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 初始浓度为1.0mmol/L, 赤铁矿剂量为2g/L, 反应气氛为厌氧气氛, 反应pH采用相应的缓冲液控制

pH的范围最高到7.5). 已有研究证实, Fe(II)在铁(氢)氧化物表面吸附率是影响游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物中的结构态Fe(III)之间Fe原子交换率的一个重要因素(Friedrich等, 2015), 而游离态Fe(II)与结构态Fe(III)之间电子转移是它们之间Fe原子交换发生的重要驱动力(Crosby等, 2007; Lares-Casanova和Scherer, 2007; Jang等, 2008; Handler等, 2009, 2014; Rosso等, 2010; Reddy等, 2015). 比如, 游离态Fe(II)与针铁矿共存体系中, Fe(II)在针铁矿表面的吸附率与针铁矿中铁原子交换率成正比关系(Handler等, 2014; Reddy等, 2015). 赤铁矿的电荷零点在pH 7左右(Huang等, 2004), 在pH越高的条件下, 作为阳离子的游离态Fe(II)在赤铁矿表面的吸附率更高. 在低pH时, Fe(II)在赤铁矿表面的吸附率较低, 较低的Fe(II)吸附率导致的后果除减少了Fe(II)与赤铁矿中Fe(III)的接触, 降低Fe(II)-Fe(III)之间电子转移效率; 较低的Fe(II)吸附率还使铁(氢)氧化物中Fe(II)内层络合物形成的可能性降低, 而已有研究证实, 铁(氢)氧化物内层形成Fe(II)络合物, 能有效提高Fe(II)(电子供体)与结构态Fe(III)(电子受体)之间的电子转移速率(Casey, 2001; Kerisit和Rosso, 2005); 另外, 包括赤铁矿之内的铁(氢)氧化物, 其表面吸附的Fe(II)在体系不同pH下呈现出不同的氧化还原电势, 随着pH的升高, 铁(氢)氧化物表面还原势更高, 尤其是对于结晶度高的赤铁矿提高更为明显, 有利于吸附的Fe(II)给出电子(Tao等, 2010), 促进吸附态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的电子转移, 进而提高Fe原子交换率

(Hiemstra和van Riemsdijk, 2007). 以上原因导致低pH条件下游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的Fe原子交换率降低. 相应的, 在pH为7.5的较高pH条件下, Fe(II)在赤铁矿表面吸附率提高, 增加了Fe(II)与结构态Fe(III)之间的接触反应率和铁(氢)氧化物表面的还原势, 促进电子转移; 同时, 较高的Fe(II)吸附率, 可促使Fe(II)在赤铁矿结构中形成Fe(II)络合物, 提高了吸附的Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间电子转移效率, 相应提高了游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的Fe原子交换率.

### 3.2 游离态Fe(II)不同初始浓度对Fe原子交换率的影响

由以上结果可知, 游离态Fe(II)在赤铁矿表面的吸附率对它们之间的Fe原子交换率具有重要影响. 为了进一步研究游离态Fe(II)在赤铁矿表面覆盖率对Fe原子交换的影响, 以不同初始浓度的游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 与赤铁矿在pH 7.5的厌氧条件下组成反应体系, 初始浓度值包括0.25、0.5、1.0、1.5和2.5mmol/L. 反应过程中Fe稳定同位素组成数据采用式(1)计算的Fe原子交换率随反应时间变化如图4所示. 从图4结果可以明显看出, 在低游离态Fe(II)初始浓度范围(<1.0mmol/L), 随着体系游离态Fe(II)初始浓度的升高, 铁原子交换速率相应提高. 当游离态Fe(II)初始浓度为0.25、0.5和1.0mmol/L时, 在反应进行到10天时, Fe原子交换率分别为13.8%、20.6%和25.7%; 随着体系游离态Fe(II)初

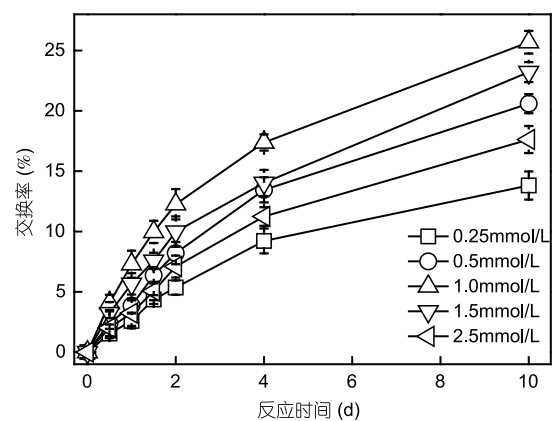


图4 游离态Fe(II)不同初始浓度条件下与赤铁矿中结构态Fe(III)的Fe原子交换率

反应条件: pH 7.5采用25mmol/L的HEPES控制, 赤铁矿剂量为2g/L

始浓度的进一步提高, Fe原子交换率则下降, 在游离态Fe(II)初始浓度为1.5和2.5mmol/L的条件下, 反应进行到10天时Fe原子交换率分别下降到23.2%和17.6%。如前所述, 游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物之间Fe原子交换主要受它们之间的电子转移速率控制。已有研究证实, 吸附到表面的游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物之间发生固态电子传导机制, 电子传递进一步控制其中的Fe原子交换; 但是铁(氢)氧化物表面Fe(II)的吸附率能改变其表面的静电电势, 从而影响电子的固态传导。在低游离态Fe(II)初始浓度范围内, 随着Fe(II)在铁(氢)氧化物表面吸附率的提高, 增加了与赤铁矿表面Fe(III)接触的吸附态Fe(II)量, 可促进Fe(II)-Fe(III)之间的电子转移, 从而提高了它们之间的Fe原子交换率(Yanina和Rosso等, 2008; Friedrich等, 2015)。但是, 在游离态Fe(II)初始浓度过高的条件下, 尤其是吸附的Fe(II)量超过了赤铁矿表面单层吸附位覆盖量, 会导致赤铁矿表面电势失去梯度效应(Yanina和Rosso, 2008; Rosso等, 2010), 将极大降低其中的电子转移速率, 抑制Fe原子交换的发生。比如Larese-Casanova等的报道表明, Fe(II)和赤铁矿之间只有单层或少于单层Fe(II)覆盖覆盖量条件下才能发生电子转移, 并且, 所有吸附态Fe(II)给出电子被氧化成赤铁矿中结构态Fe(III)这一过程, 都是在Fe(II)吸附率低于赤铁矿的单层吸附位覆盖量的情况下发生的(Larese-Casanova和Scherer, 2007)。因此, 在本研究中, 当游离态Fe(II)初始浓度高于1mmol/L时, 可能导致吸附在赤铁矿表面的Fe(II)量超过了赤铁矿表面单层覆盖量, 从而降低了Fe(II)与赤铁矿结构态Fe(III)之间的Fe原子交换率。

游离态Fe(II)影响铁(氢)氧化物表面性质在其他过程中也能观察到。比如在铁(氢)氧化物的微生物地球化学过程中, 较高结晶度的铁(氢)氧化物表面(比如针铁矿、赤铁矿)的Fe(II)吸附层会改变铁(氢)氧化物表面的电势(Roden和Urrutia, 2002), 抑制在厌氧微生物呼吸过程中Fe(III)还原的数量(Roden和Zachara, 1996; Urrutia等, 1999)。而铁(氢)氧化物表面络合态的Fe(II)则明显降低铁(氢)氧化物表面的氧化还原电位(Silvester等, 2005; Roden和Urrutia, 2002), 与游离态Fe(II)相比, 还原电势更高, 从而具有较好的反应活性, 可使其接触的污染物发生还原转化(Liger等, 1999; Buerge和Hug, 1999; Strathmann和Stone, 2003; Elsner等, 2004; Tao等, 2010; Felmy等, 2011)。从以上结果可以知

道, 赤铁矿吸附的Fe(II)在其表面的反应过程是解释游离态Fe(II)与结构态Fe(III)反应过程的重要基础, 但是Fe(II)在铁(氢)氧化物不同晶面上的反应过程, 还需进一步研究。比如近期报道的Fe(II)与铁(氢)氧化物晶体中的不同晶面(Kerisit等, 2015)及存在不同表面缺陷的晶面(Zarzycki等, 2015; Alexandrov和Rosso, 2015)等反应过程的研究, 有助于进一步揭示游离态Fe(II)与铁(氢)氧化物中结构态Fe(III)之间的反应机制。

### 3.3 游离态Fe(II)与结构态Fe(III)原子交换过程中赤铁矿的晶相重组

厌氧体系中共存游离态Fe(II)作用下, 赤铁矿会发生晶相重组过程(Jeon等, 2001; Rosso等, 2010; Friedrich等, 2015)。但是, 作为结晶度较高的铁(氢)氧化物矿物相, 在赤铁矿的晶相重组过程中, 是否能形成新的矿物相, 至今未有定论。为进一步探索游离态Fe(II)作用下, 赤铁矿能否发生晶相转变(生成新的含铁矿物相), 采用XRD对反应过程中体系的固态物质进行晶体结构表征。图5为pH 7.5时不同游离态Fe(II)初始浓度时反应10天后的固体样品及反应前赤铁矿的X射线衍射表征图谱。从图中可以看出, 反应前合成的固态样品为纯相赤铁矿。反应10天时固体样品的X射线衍射表征图谱显示, 除主要的衍射峰为赤铁矿的特征衍射峰外, 在 $2\theta$ 为 $20.3^\circ$ 的位置, 还能观察到微弱的针铁矿特征衍射峰的出现, 说明赤铁矿在晶相重组过程中, 形成了针铁矿这一新的含铁矿物相。图5结果也显示, 随着

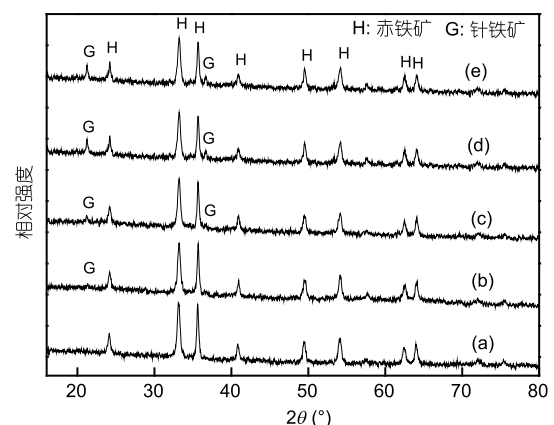


图5 不同Fe(II)初始浓度条件下赤铁矿与游离态Fe(II)反应前及反应10天后的X射线衍射表征图谱  
(a) 反应前的赤铁矿; (b) 0.25mmol/L; (c) 0.5mmol/L; (d) 1.0mmol/L; (e) 1.5mmol/L. 反应条件同图1实验

体系Fe(II)初始浓度的升高, 针铁矿的衍射峰相对强度有所增强, 但是在游离态Fe(II)浓度超过1.0mmol/L后, 针铁矿的衍射峰相对强度没有进一步增强. 根据以往的文献, 游离态Fe(II)作用下, 磁铁矿的晶相重组机制主要包括以下两种. 首先是吸附态Fe(II)给出电子后自身被氧化, 在赤铁矿表面的吸附位发生赤铁矿的同质外延生长, 形成新的赤铁矿矿物相(Handler等, 2009), 这一过程也通过光谱学和原子力显微镜学得到了证实(Rosso等, 2010); Fe(II)作用下赤铁矿晶相重组的另一个可能机制是, Fe(II)给出的电子在赤铁矿中发生固态电子传导, 传递到赤铁矿另外的晶面, 使另外晶面上的结构态Fe(III)接受电子后发生还原释放, 本研究所用到的赤铁矿为由同一面族形成的6个等效晶面形成, 晶面之间不存在差异, 但是由于赤铁矿本身的良好电子传导能力以及Fe(II)与赤铁矿不同晶面接触的时间先后, 这一固态电子传导过程也是存在的(Yanina和Rosso, 2008). 而电子在赤铁矿的固态电子传导过程中, 能使赤铁矿内部结构的晶体发生晶相重组, 生成新的赤铁矿晶体. 比如Yanina和Rosso采用单晶面电势滴定法和原子力显微镜手段, 研究Fe(II)作用过程中晶面态赤铁矿不同晶面电势变化和表面形态变化, 发现Fe(II)作用下赤铁矿晶体中(001)面吸附Fe(II)发生晶体生长后, 在同一晶体的不同晶面, 能观察到晶面溶解和缺陷现象, 结果证实了电子从某一晶面通过固态电子传导传递到了另一晶面(Yanina和Rosso, 2008). 结合以上报道, 可以确定, 在本文研究体系中, Fe(II)作用下, 赤铁矿也发生了晶相重组过程, 并且大部分重组后的晶相仍然为赤铁矿. 但是, 本文首次发现, 部分重组的赤铁矿形成了结晶度相对较低的针铁矿. 从图5不同Fe(II)初始浓度时针铁矿衍射峰的相对强度变化也可以看出, Fe(II)的初始浓度在一定程度上影响赤铁矿的晶相重组过程. Fe(II)初始浓度在1.0mmol/L以下时, 重组后针铁矿衍射峰相对强度随Fe(II)初始浓度升高有微弱增强, 但是, 在Fe(II)初始浓度进一步提高时, 生成的针铁矿衍射峰没有进一步提高. 这一结果与不同Fe(II)初始浓度时Fe原子交换律的变化(图4)是一致的, 说明赤铁矿的晶相重组与体系中Fe原子交换过程密切相关, Fe原子交换过程在一定程度上决定了赤铁矿的晶相重组过程. 但是对于形成针铁矿的可能的赤铁矿表面异质外延生长或晶体内部异质转化过程机制, 仍有待进一步阐释.

### 3.4 游离态Fe(II)作用下赤铁矿晶相重组的 $^{57}\text{Fe}$ -穆斯堡尔谱研究

在以上实验中, 通过对反应过程中四种Fe稳定同位素在反应体系中浓度分布的变化以及反应过程中赤铁矿晶体结构的XRD研究, 初步阐释了游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)之间的Fe原子交换以及赤铁矿的晶相重组过程. 但是对于这一体系中Fe原子交换的直观证据、以及Fe(II)作用下赤铁矿晶相重组尤其是发现的重组形成针铁矿这一新的矿物相的过程, 并未完全明确. 为了进一步探索上述过程的证据, 我们采用穆斯堡尔谱表征, 对反应过程中固态物质中Fe的形态进行了研究.

穆斯堡尔谱表征主要根据原子核所处核外电子与近邻电场和磁场的作用信号, 通过穆斯堡尔谱效应, 获得元素结构的相关信息. 对于Fe的四种稳定同位素, 穆斯堡尔谱表征只对 $^{57}\text{Fe}$ 具有信号响应, 其他三种Fe稳定同位素在穆斯堡尔谱表征中均为穿透性. 为此, 本文首先采用 $^{56}\text{Fe}(0)$ 标记试剂(纯度>99.9%)合成了穆斯堡尔谱穿透性的 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿, 与游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 进行反应, 其反应前后的穆斯堡尔谱图如图6所示. 从图中结果可以看出, 合成的 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿与预计的一致, 并无明显的赤铁矿特征六峰谱出现. 但是, 在反应进行到10天时, 固态样品的穆斯堡尔谱图出现较大变换: 其中最大的变化是反应后的铁(氢)氧化物中, 出现了明

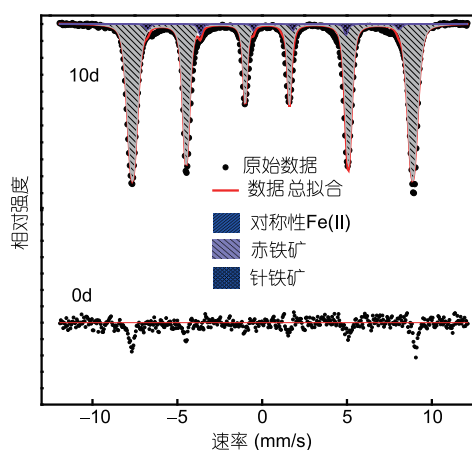


图6 在pH为7.5时, $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿与游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 反应前后的13K条件下穆斯堡尔谱表征谱图

赤铁矿拟合的 $CS$ 、 $QS$ 及 $B_{if}$ 分别为0.46mm/s、0.35mm/s和52.9T; 针铁矿拟合的 $CS$ 、 $QS$ 及 $B_{if}$ 分别为0.43mm/s、-0.25mm/s和48.2T, 反应条件同图2实验



显的赤铁矿特征六峰谱. 这一结果说明, 吸附到 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿表面的游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ , 通过电子转移和原子交换, 进入到 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿结构中, 形成了新的 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿, 这一过程机制可归为上面所述的赤铁矿同质外延生长机制(Rosso等, 2010), 也就是游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 被吸附到 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿后, 给出电子, 自身被氧化, 在 $^{56}\text{Fe}$ -赤铁矿表面生长为 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿晶体; 反应后样品穆斯堡尔谱表征结果中另一变化是, 其谱图中出现了微弱的针铁矿的特征六峰谱, 说明部分游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 在赤铁矿中通过异质外延生长机制, 形成了 $^{57}\text{Fe}$ -针铁矿晶体.

从以上结果可以明确, 游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 与赤铁矿中的 $^{56}\text{Fe}(\text{III})$ 通过原子交换, 进入到赤铁矿结构中, 形成了新的 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿和 $^{57}\text{Fe}$ -针铁矿. 但是, 游离态 $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ 与赤铁矿反应过程中, 以前报道的固态电子传导机制(Yanina和Rosso, 2008)是否促使赤铁矿中原有的结构态 $\text{Fe}(\text{III})$ 发生晶相重组, 形成由赤铁矿中原有 $\text{Fe}$ 形成的新的赤铁矿和针铁矿, 尚不能确定. 本文也尝试采用穆斯堡尔谱结构表征对这一可能现象进行了探索. 首先采用 $^{57}\text{Fe}(\text{O})$ (纯度 $>95.0\%$ )以合成自然丰度赤铁矿同样的流程合成了 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿, 然后使其与游离态 $^{56}\text{Fe}(\text{II})$ 与其进行反应, 对反应前后的 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿采用穆斯堡尔谱进行结构表征, 发现, 反应前后其谱图均为典型的赤铁矿六峰谱, 反应后的固态样品中无针铁矿六峰谱的出现(由于其反应前后均为典型的赤铁矿六峰谱, 因此本文没有给出这一结果的穆斯堡尔峰谱图). 这一结果说明,  $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿在游离态 $^{56}\text{Fe}(\text{II})$ 作用下, 并无 $^{57}\text{Fe}$ -针铁矿的形成, 游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 作用时并没有通过固态电子传导机制, 使 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿晶相重组形成 $^{57}\text{Fe}$ -针铁矿, 也就是说, 我们在XRD结果中观察到的重组后形成的针铁矿, 均由来自游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 进入到赤铁矿后发生的晶体异质外源生长形成. 但是, 由于可能的赤铁矿晶相重组形成的新的赤铁矿, 其表征结果与原有的表征结果无法区分, 所以, 在游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 作用下 $^{57}\text{Fe}$ -赤铁矿结构中是否通过晶相重组形成了由赤铁矿中原有 $\text{Fe}$ 组成的新的赤铁矿晶体, 目前的研究结果仍然无法确定. 这也是我们下一步在这一研究领域工作中希望能采用单晶体研究相关手段重点解决的问题.

### 3.5 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相转变的环境地球化学意义

土壤铁循环的研究近20年来在土壤学和地球化

学领域逐步受到重视. 以铁(氢)氧化物矿物为末端电子受体, 铁还原菌通过氧化电子供体耦联的铁(氢)氧化物异化还原过程(图7中过程A)(Lovley, 1991), 以及以游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 为电子受体, 铁氧化菌作用产生的 $\text{Fe}(\text{II})$ 微生物氧化成矿过程(图7中过程B)(Emerson等, 2010), 是铁循环的重要组成部分, 这两部分也被认为组成了一个完整的铁循环链, 长期以来是铁循环研究的重点(Raiswell和Canfield, 2011). 近年来研究发现, 厌氧土壤体系中游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 与铁(氢)氧化物共存时,  $\text{Fe}(\text{II})$ 能与铁(氢)氧化物中结构态 $\text{Fe}(\text{III})$ 直接发生反应(图7中过程C), 使铁(氢)氧化物晶体结构发生转变, 这一过程也被证实是铁循环的重要组成, 同样对土壤物质过程尤其是重金属环境行为产生重要影响(Latta等, 2012). 比如, 在土壤形成过程中, 尤其是重金属高背景值岩石风化形成的土壤中, 重金属往往以同构结构替代的形式存在于其中的铁(氢)氧化物矿物中, 而共存游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的铁(氢)氧化物晶相转变, 可导致铁(氢)氧化物晶体中结构取代的重金属被释放, 形成游离态重金属(Friedrich和Catalano, 2012a), 使其生物可利用性提高, 造成土壤重金属污染; 在重金属低地质背景值的土壤中, 铁(氢)氧化物较少发生重金属结构取代, 土壤中外源污染重金属可在游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动铁(氢)氧化物晶相转变过程中, 被吸附/固定在晶相转变后的二次铁(氢)氧化物矿物中, 使土壤污染重金属发生稳定/固化脱毒(Latta等, 2012).

游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动铁(氢)氧化物晶相转变这一过程, 对于结晶度较低的铁(氢)氧化物矿物, 由于其结构性质相对不稳定, 往往容易发生, 以往在这一领域及其环境地球化学意义的研究往往也集中于结晶度较低的铁(氢)氧化物, 如水铁矿、纤铁矿等(Hansel等, 2005; Pedersen等, 2005; Yang等, 2010; Boland等, 2014). 对于结晶度较高的铁(氢)氧化物矿物, 尤其是性质最

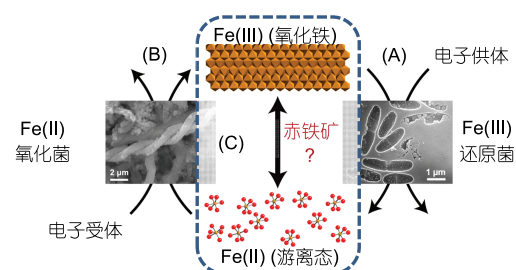


图7 土壤铁(氢)氧化物生物地球化学循环示意图

为稳定的赤铁矿, 以往游离态Fe(II)作用下的研究往往集中于Fe(II)-Fe(III)之间电子转移或Fe原子交换的间接证据等(Crosby等, 2007; Yanina和Rosso, 2008; Wu等, 2009; Friedrich等, 2011, 2015), 其晶相转变及环境地球化学意义研究较少. 但是, 在发育成熟的土壤中, 尤其是热带亚热带的红壤, 针铁矿和赤铁矿这些结晶度较高的矿物往往是含量最高的含铁矿物(Cornell和Schwertmann, 2003), 因此, 高结晶度铁(氢)氧化物在游离态Fe(II)驱动下的晶相转变过程具有更高的土壤环境地球化学意义. 本研究发现的游离态Fe(II)与高稳定性的赤铁矿之间的Fe原子交换及其产生的赤铁矿矿物相转化现象, 是对土壤铁(氢)氧化物地球化学循环过程中游离态Fe(II)-结构态Fe(III)反应理论在高结晶度铁(氢)氧化物方面的重要补充. 尤其是通过穆斯堡尔谱和X射线衍射表征, 发现游离态Fe(II)驱动赤铁矿的晶相重组, 通过晶相转变形成针铁矿矿物相, 这是截止目前尚未报道的游离态Fe(II)驱动这一自然力作用下, 结晶度较高的铁(氢)氧化物矿物通过晶相转变形成结晶度相对较低的铁(氢)氧化物矿物. 热带亚热带区域土壤中结晶度较高的铁(氢)氧化物为主要含铁矿物种类, 理解赤铁矿这一高结晶度铁(氢)氧化物的循环过程, 可在一定程度上完善土壤中包括重金属在内的元素的地球化学循环体系, 游离态Fe(II)驱动赤铁矿晶相转变耦合土壤元素的环境地球化学过程, 也是该研究下一步需重点关注的. 因此, 本研究发现的游离态Fe(II)驱动赤铁矿转变为针铁矿及其Fe原子交换机制, 对于揭示以稳定态铁(氢)氧化物为主要含铁矿物分布的热带亚热带土壤中元素环境地球化学过程机制具有较重要的作用.

#### 4 结论

厌氧体系中, 游离态Fe(II)与赤铁矿中结构态Fe(III)能发生明显的Fe原子交换, 这一反应的驱动力为吸附到赤铁矿表面的Fe(II)与铁(氢)氧化物之间的电子转移过程; 体系不同pH条件下Fe原子交换均能发生, 但是pH较低的酸性环境下, Fe原子交换率降低, 而pH较高的中性环境下, Fe原子交换率明显提高. 体系pH主要通过Fe(II)在铁(氢)氧化物表面吸附率的影响对Fe原子交换率的高低产生进一步的影响, Fe(II)在赤铁矿表面吸附率越高, Fe原子交换率越高. 体系中游离态Fe(II)离子初始浓度同样对Fe(II)与赤铁矿中结构态

Fe(III)之间的Fe原子交换率产生重要影响, 在低游离态Fe(II)初始浓度范围内, 随着Fe(II)浓度提高, 赤铁矿表面的Fe(II)吸附率越高, Fe(II)-Fe(III)之间接触越充分, 因此Fe原子交换率越高; 但是, 过高的Fe(II)初始浓度导致在赤铁矿表面吸附的Fe(II)超过单层吸附位覆盖量, 在一定程度上抑制了Fe原子交换. 游离态Fe(II)与赤铁矿共存体系中发生Fe原子交换的同时, Fe(II)作用下赤铁矿中能发生晶相重组, 主要生成新的赤铁矿, 但是部分生成稳定性相对赤铁矿较低的针铁矿. 反应前后赤铁矿的穆斯堡尔谱研究确认了生成的针铁矿为吸附到赤铁矿表面的Fe(II)被氧化后通过晶体异质外延生长机制形成, Fe(II)作用下赤铁矿内部结构的晶相重组则无针铁矿的形成; 部分形成的新的赤铁矿也通过Fe(II)氧化后在原来赤铁矿表面通过晶体同质外延生长机制形成, 但是Fe(II)作用下赤铁矿内部结构的晶相重组是否形成新的赤铁矿晶体, 还有待进一步阐明.

**致谢** 对美国爱荷华大学土木与环境工程系Michelle M. Scherer教授在穆斯堡尔谱仪器使用和数据分析提供的便利和帮助以及有益的讨论表示感谢.

#### 参考文献

- Alexandrov V, Rosso K M. 2015. Ab initio modeling of Fe(II) adsorption and interfacial electron transfer at goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 17: 14518–14531
- Buerge I J, Hug S J. 1999. Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ Sci Technol*, 33: 4285–4291
- Boland D D, Collins R N, Miller C J, Glover C J, Waite T D. 2014. Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Environ Sci Technol*, 48: 5477–5485
- Casey W H. 2001. A view of reactions at mineral surfaces from the aqueous phase. *Mineral Mag*, 65: 323–337
- Catalano J G, Fenter P, Park C, Zhang Z, Rosso K M. 2010. Structure and oxidation state of hematite surfaces reacted with aqueous Fe(II) at acidic and neutral pH. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 1498–1512
- Clément J, Shrestha J, Ehrenfeld J G, Jaffé P R. 2005. Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils. *Soil Biol Biochem*, 37: 2323–2328
- Cornell R M, Schwertmann U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co, KGaA
- Coughlin B R, Stone A T. 1995. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (MnII, CoII, NiII, CuII, and PbII) onto goethite: Effects of acidification, FeII addition, and picolinic acid addition. *Environ Sci*

- Technol, 29: 2445–2455
- Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, Beard B L. 2005. Coupled Fe(II)-Fe(III) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction. *Environ Sci Technol*, 39: 6698–6704
- Crosby H A, Roden E E, Johnson C M, Beard B L. 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology*, 5: 169–189
- Cwiertny D M, Handler R M, Schaefer M V, Grassian V H, Scherer M M. 2008. Interpreting nanoscale size-effects in aggregated Fe-oxide suspensions: Reaction of Fe(II) with goethite. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 1365–1380
- Dixit S, Hering J G. 2006. Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chem Geol*, 228: 6–15
- Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. 2004. Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 38: 799–807
- Emerson D, Fleming E J, McBeth J M. 2010. Iron-oxidizing bacteria: An environmental and genomic perspective. *Annu Rev Microbiol*, 64: 561–583
- Felmy A R, Moore D A, Rosso K M, Qafoku O, Rai D, Buck E C, Ilton E S. 2011. Heterogeneous reduction of PuO<sub>2</sub> with Fe(II): Importance of the Fe(III) reaction product. *Environ Sci Technol*, 45: 3952–3958
- Friedrich A J, Beard B L, Reddy T R, Scherer M M, Johnson C M. 2014a. Iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and goethite revisited: New insights based on a multi-direction approach to equilibrium and isotopic exchange rate modification. *Geochim Cosmochim Acta*, 139: 383–398
- Friedrich A J, Beard B L, Scherer M M, Johnson C M. 2014b. Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. *Earth Planet Sci Lett*, 391: 77–86
- Friedrich A J, Catalano J G. 2012a. Controls on Fe(II)-activated trace element release from goethite and hematite. *Environ Sci Technol*, 46: 1519–1526
- Friedrich A J, Catalano J G. 2012b. Fe(II)-mediated reduction and repartitioning of structurally incorporated Cu, Co, and Mn in iron oxides. *Environ Sci Technol*, 46: 11070–11077
- Friedrich A J, Helgeson M, Liu C, Wang C, Rosso K M, Scherer M M. 2015. Iron atom exchange between hematite and aqueous Fe(II). *Environ Sci Technol*, 49: 8479–8486
- Friedrich A J, Luo Y, Catalano J G. 2011. Trace element cycling through iron oxide minerals during redox-driven dynamic recrystallization. *Geology*, 39: 1083–1086
- Friedrich A J, Scherer M M, Bachman J E, Engelhard M H, Rapponotti B W, Catalano J G. 2012. Inhibition of trace element release during Fe(II)-activated recrystallization of Al-, Cr-, and Sn-substituted goethite and hematite. *Environ Sci Technol*, 46: 10031–10039
- Gorski C A, Scherer M M. 2009. Influence of magnetite stoichiometry on Fe<sup>II</sup> uptake and nitrobenzene reduction. *Environ Sci Technol*, 43: 3675–3680
- Gorski C A, Scherer M M. 2011. Fe<sup>2+</sup> Sorption at the Fe oxide-water interface: A revised conceptual framework. *Aquat Redox Chem*, 1071: 477–517
- Handler R M, Beard B L, Johnson C M, Scherer M M. 2009. Atom exchange between aqueous Fe(II) and goethite: An Fe isotope tracer study. *Environ Sci Technol*, 43: 1102–1107
- Handler R M, Friedrich A J, Johnson C M, Rosso K M, Beard B L, Wang C, Latta D E, Neumann A, Pasakarnis T, Premaratne W A P J, Scherer M M. 2014. Fe(II)-catalyzed recrystallization of goethite revisited. *Environ Sci Technol*, 48: 11302–11311
- Hansel C M, Benner S G, Fendorf S. 2005. Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Environ Sci Technol*, 39: 7147–7153
- Hiemstra T, van Riemsdijk W H. 2007. Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 5913–5933
- Huang X. 2004. Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite. *J Colloid Interface Sci*, 271: 296–307
- Jang J H, Mathur R, Liermann L J, Ruebush S, Brantley S L. 2008. An iron isotope signature related to electron transfer between aqueous ferrous iron and goethite. *Chem Geol*, 250: 40–48
- Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D. 2003a. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides. *Environ Sci Technol*, 37: 3309–3315
- Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, Royer R A. 2001. Reactions of ferrous iron with hematite. *Colloid Surface A*, 191: 41–55
- Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, Royer R A. 2003b. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Me(II) onto hematite. *Water Res*, 37: 4135–4142
- Jones A M, Collins R N, Rose J, Waite T D. 2009. The effect of silica and natural organic matter on the Fe(II)-catalysed transformation and reactivity of Fe(III) minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 4409–4422
- Kappler A, Straub K L. 2005. Geomicrobiological cycling of iron. *Rev Miner Geochem*, 59: 85–108
- Kerisit S, Rosso K M. 2005. Charge transfer in FeO: A combined molecular-dynamics and ab initio study. *J Chem Phys*, 123: 224712
- Kerisit S, Zarzycki P, Rosso K M. 2015. Computational molecular simulation of the oxidative adsorption of ferrous iron at the hematite (001)–water interface. *J Phys Chem C*, 119: 9242–9252
- Larese-Casanova P, Scherer M M. 2007. Fe(II) sorption on hematite: New insights based on spectroscopic measurements. *Environ Sci Technol*, 41: 471–477
- Latta D E, Bachman J E, Scherer M M. 2012. Fe electron transfer and atom exchange in goethite: Influence of Al-substitution and anion sorption. *Environ Sci Technol*, 46: 10614–10623

- Liger E, Charlet L, van Cappellen P. 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 2939–2955
- Lovley D R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol Rev*, 55: 259–287
- Raiswell R, Canfield D E. 2011. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem Perspect*, 1: 1–32
- Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R, Larsen O. 2005. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II). *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 3967–3977
- Rancourt D G, Ping J Y. 1991. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 58: 85–97
- Reddy T R, Frierdich A J, Beard B L, Johnson C M. 2015. The effect of pH on stable iron isotope exchange and fractionation between aqueous Fe(II) and goethite. *Chem Geol*, 397: 118–127
- Roden E E, Urrutia M M. 2002. Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(III) oxide reduction. *Geomicrobiol J*, 19: 209–251
- Roden E E, Zachara J M. 1996. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ Sci Technol*, 30: 1618–1628
- Rosso K M, Yanina S V, Gorski C A, Larese-Casanova P, Scherer M M. 2010. Connecting observations of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) growth catalyzed by Fe(II). *Environ Sci Technol*, 44: 61–67
- Schilt A A. 1969. *Applications of 1,10-phenanthroline and Related Compounds*. 1st ed. Oxford: Pergamon Press
- Silvester E, Charlet L, Tournassat C, Géhin A, Grenèche J M, Liger E. 2005. Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of Fe(II) adsorbed onto Fe(III) (oxyhydr)oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 4801–4815
- Strathmann T J, Stone A T. 2003. Mineral surface catalysis of reactions between Fe(II) and oxime carbamate pesticides. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 2775–2791
- Tamura Y, Ito K, Katsura T. 1983. Transformation of  $\gamma$ -FeO(OH) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by adsorption of iron(II) ion on  $\gamma$ -FeO(OH). *J Chem Soc Dalton Trans*, (2): 189–194
- Tanwar K S, Petitto S C, Ghose S K, Eng P J, Trainor T P. 2008. Structural study of Fe(II) adsorption on hematite. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 3311–3325
- Tanwar K S, Petitto S C, Ghose S K, Eng P J, Trainor T P. 2009. Fe(II) adsorption on hematite (0001). *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 4346–4365
- Tao L, Li F, Wang Y, Sun K. 2010. Reductive activity of adsorbed Fe(II) on iron (oxyhydr)oxides for 2-nitrophenol transformation. *Clays Clay Miner*, 58: 682–690
- Tishchenko V, Meile C, Scherer M M, Pasakarnis T S, Thompson A. 2015. Fe<sup>2+</sup> catalyzed iron atom exchange and re-crystallization in a tropical soil. *Geochim Cosmochim Acta*, 148: 191–202
- Thompson A, Chadwick O A, Rancourt D G, Chorover J. 2006. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 1710–1727
- Urrutia M M, Roden E E, Zachara J M. 1999. Influence of aqueous and solid-phase Fe(II) complexants on microbial reduction of crystalline iron(III) oxides. *Environ Sci Technol*, 33: 4022–4028
- von der Heyden B P, Roychoudhury A N, Mtshali T N, Tylliszczak T, Myneni S C B. 2012. Chemically and geographically distinct solid-phase iron pools in the southern ocean. *Science*, 338: 1199–1201
- Williams A G B, Scherer M M. 2004. Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at the iron oxide-water interface. *Environ Sci Technol*, 38: 4782–4790
- Wu L, Beard B L, Roden E E, Johnson C M. 2009. Influence of pH and dissolved Si on Fe isotope fractionation during dissimilatory microbial reduction of hematite. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 5584–5599
- Yang L, Steefel C I, Marcus M A, Bargar J R. 2010. Kinetics of Fe(II)-catalyzed transformation of 6-line ferrihydrite under anaerobic flow conditions. *Environ Sci Technol*, 44: 5469–5475
- Yanina S V, Rosso K M. 2008. Linked reactivity at mineral-water interfaces through bulk crystal conduction. *Science*, 320: 218–222
- Zarzycki P, Kerisit S, Rosso K M. 2015. Molecular dynamics study of Fe(II) adsorption, electron exchange, and mobility at goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surfaces. *J Phys Chem C*, 119: 3111–3123